

524,665

10/524665  
Rec'd PCT 11 FEB 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/021475 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01M 2/16**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007158
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Juli 2003 (04.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 38 943.8 24. August 2002 (24.08.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).**
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **HENNIGE, Volker [DE/DE]; Gerstenkamp 53, 48249 Dülmen (DE). HYING, Christian [DE/DE]; Bruktererstrasse 3, 46414 Rhede (DE). HÖRPEL, Gerhard [DE/DE]; Lerchenhain 84, 48301 Nottuln (DE). AUGUSTIN, Sven [DE/DE]; Katharinenstrasse 5, 46282 Dorsten (DE).**
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, Patente u. Marken, Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).**
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SEPARATOR-ELECTRODE UNIT FOR LITHIUM-ION BATTERIES, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF IN LITHIUM BATTERIES

(54) Bezeichnung: SEPARATOR-ELEKTRODEN-EINHEIT FÜR LITHIUM-IONEN-BATTERIEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG IN LITHIUM-BATTERIEN

**A1**

(57) Abstract: The invention relates to separator-electrode units for lithium batteries and to a method for the use thereof, whereby the separator-electrode units comprise a porous electrode which is suitable for use as a positive (cathode) or negative (anode) electrode in a lithium battery and a separator layer applied to said electrode, characterized in that the separator-electrode units have a purely inorganic separator layer comprising at least two fractions of metal oxide particles which are different in terms of average particle size and metal. The separator layer, in particular, contains metal oxide particles having an average particle size ( $D_g$ ) which is greater than the average pore size ( $d$ ) of the pores of the positive electrode, which are joined by means of metal oxide particles having an average particle size ( $D_k$ ) which is smaller than the pores of the porous electrode. One advantage of the inventive separator electrode unit is that it can be produced in a simple manner in the form of a single component and can be made of a greater variety of materials since the step in which the separator is laminated on the electrode can be dispensed with. The inventive separator electrode unit displays excellent mechanical stability and the separator is extremely thin, thereby enabling it to be used in high-power lithium batteries.

**WO 2004/021475 A1**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Separator-Elektroden-Einheiten für Lithiumbatterien sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Die Separator-Elektroden-Einheiten umfassen eine poröse, als Elektrode also positive (Kathode) oder negative (Anode) Elektrode in einer Lithium-Batterie geeignete Elektrode und eine auf dieser Elektrode aufgebrachten Separatorschicht, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Separator-Elektroden-Einheiten eine rein anorganische Separatorschicht aufweisen, die zumindest zwei Fraktionen von Metalloxidpartikeln aufweisen, die sich in ihrer mittleren Partikelgröße und/oder in dem Metall voneinander unterscheiden. Insbesondere weist die Separatorschicht Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße ( $d$ ) der Poren der porösen positiven Elektrode auf, die durch Metalloxid-Partikel, die eine Partikelgröße ( $D_k$ ) kleiner als die Poren der porösen Elektrode aufweisen, verbunden sind. Die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit hat den Vorteil, dass sie als ein Bauteil auf einfache Weise produziert werden kann und, da der Schritt des Auflaminierens von Separator auf Elektrode entfallen kann, dass sie eine größere Variation von Materialien aufweisen kann. Zudem weist eine erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit eine hervorragende mechanische Stabilität und eine sehr geringe Dicke des Separators auf, weshalb sie auch in Lithium-Hochenergie-Batterien eingesetzt werden können.

Best Available Copy

WO 2014/021475 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Separator-Elektroden-Einheit für Lithium-Ionen-Batterien, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung in Lithium-Batterien

Die Erfindung betrifft eine Separator-Elektroden-Einheit für Lithium-Ionen-Batterien, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Ein elektrischer Separator ist ein Separator, der in Batterien und anderen Anordnungen, in denen Elektroden, z. B. unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit, voneinander separiert werden müssen, eingesetzt wird.

10

Der Separator ist üblicherweise ein dünner, poröser, isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeitstabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der Batterie, verwendeten Chemikalien und Lösemittel. Er soll in Batterien die Kathode von der Anode elektronisch völlig isolieren aber für den Elektrolyten durchlässig sein.

15 Außerdem muss er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket beim Laden und Entladen, folgen.

Der Separator bestimmt maßgeblich die Lebensdauer der Anordnung, in der er verwendet wird, z. B. die von Batterie-Zellen. Die Entwicklung wiederaufladbarer Batterien wird daher durch 20 die Entwicklung geeigneter Separatormaterialien geprägt.

Allgemeine Informationen über elektrische Separatoren und Batterien können z. B. bei J.O. Besenhard in „Handbook of Battery Materials“ (VCH-Verlag, Weinheim 1999) nachgelesen werden.

25

Derzeitig eingesetzte Separatoren bestehen überwiegend aus porösen organischen Polymerfilmen (z. B. EP 0 892 448, EP 0 967 671) bzw. aus anorganischen Vliesstoffen, wie z. B. Vliesen aus Glas- oder Keramik-Materialien oder auch Keramikpapieren. Diese werden von verschiedenen Firmen hergestellt. Wichtige Produzenten sind hier: Celgard, Tonen, Ube, Asahi, Binzer, Mitsubishi, Daramic und andere. Ein typischer organischer Separator besteht z. B. aus Polypropylen oder aus einem Polypropylen/Polyethylen/Polypropylen-Verbund.

Für die Herstellung von Li-Sekundärbatterien werden heute im Allgemeinen Elektroden und Separatoren getrennt gefertigt und erst beim Batteriehersteller zusammengefügt. Dies kann z. B. durch Laminieren bei erhöhtem Druck und Temperatur erfolgen. Einfacher wäre es, den Separator direkt auf eine der beiden Elektroden aufzubringen. Die positive Elektrode (Kathode) 5 besteht meistens aus einer porösen Lithium aufweisenden Verbindung, wie z. B. LiCoO<sub>2</sub> oder LiMnO<sub>2</sub>, das eingebunden bzw. verbunden in bzw. durch eine wärmebeständige Polymermatrix, wie z. B. Polyvinylidenfluorid wird. Die negative Elektrode (Anode) besteht häufig aus Graphit, der ebenfalls mit einem Polymer verklebt ist. Das direkte Aufbringen von dünnen, porösen Schichten oder Filmen auf konventionellen Separatormaterialien, wie PP und PE, ist 10 nur schwer möglich.

Es ist deshalb heute üblich Elektrode und Separator durch laminieren zusammenzufügen. Damit dies gelingt werden Separatoren eingesetzt, die ein relativ wärmebeständiges Polymer aufweisen. In EP 1 049 188 wird der Separator beispielsweise dadurch hergestellt, dass ein Lithium-Glas-Keramik-Pulver erzeugt wird, welches in einer Lösung von Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Hexafluoropropyleen in Aceton suspendiert wird und aus dieser Suspension anschließend ein Film erzeugt wird. Der so hergestellte Separator wird auf die positive Elektrode auflaminiert. Auch der in DE 199 18 856 beschriebene Separator wird einzeln hergestellt und anschließend auf die positive Elektrode auflaminiert. Der in DE 199 18 856 beschriebene Separator wird ebenfalls durch Herstellen eines Films aus einer Suspension, die in diesem Fall eine Lösung eines Stickstoff aufweisenden aromatischen Polymers (als sehr hitzebeständiges Polymer) und Keramikpulver aufweist, erhalten.

Darüber hinaus ist aus dem Stand der Technik ebenfalls bekannt die Direktbeschichtung der 25 negativen Elektrode (Graphit) mit einer porösen Polymerschicht (WO 01/91219, WO 01/89022), die als Füllstoff keramische Partikel, wie z. B. TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufweisen kann. Direktbeschichtungen von Elektroden, weder Anode noch Kathode, mit reinen Keramiken sind aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

30 Keramische Separatoren für Li-Ionen-Batterien sind ebenfalls nahezu unbekannt. In WO 99/15262 wird ein Verbundwerkstoff beschrieben, der dadurch hergestellt wird, dass Keramikpartikel auf und in einem porösen Träger gebracht und dort verfestigt werden. Dieser

Verbundwerkstoff soll ebenfalls als Separator geeignet sein. Eine direkte Herstellung von Separator-Elektroden-Einheiten wird in der WO 99/15262 nicht beschrieben. Untersuchungen haben außerdem gezeigt, dass mit den dort beschriebenen Materialien und der dort beschriebenen Technik keine Separator-Elektroden-Einheiten herstellbar sind.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb ein Verfahren bereitzustellen, mit dem es möglich ist, eine Separator-Elektroden-Einheit durch direkte Herstellung des Separators auf der Elektrode zu erzeugen. Eine solche Separator-Elektroden-Einheit sollte nach Möglichkeit eine Flexibilität aufweisen, wie sie eine durch laminieren herstellbare Einheit ebenfalls aufweisen

10 kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich durch Aufbringen einer Suspension von Metalloxid-Partikeln, ausgewählt aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  mit einer Partikelgröße vorzugsweise größer der Porengröße der zu beschichtenden Elektrode in einem Sol und anschließender Verfestigung zu einer porösen, anorganischen Schicht auf der Elektrode diese mit einem dünnen Separator beschichtet werden kann, der nach der Imprägnierung mit einer Elektrolytlösung oder einem Elektrolytgel eine hervorragende Ionenleitfähigkeit aufweist und außerdem die höchst mögliche Sicherheit gegen Durchbrennen (Melt-Down) zeigt. Eine solche Separator-Elektroden-Einheit kann außerdem eine Flexibilität aufweisen, die der der eingesetzten positiven oder negativen

20 Elektrode entspricht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine Separator-Elektroden-Einheit, umfassend eine poröse, als Elektrode, also positive oder negative Elektrode in einer Lithium-Batterie geeignete Elektrode und einer auf dieser Elektrode aufgebrachten Separatorschicht, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Separator-Elektroden-Einheit eine anorganische Separatorschicht aufweist, die zumindest zwei Fraktionen von Metalloxidpartikeln aufweist, die sich in ihrer mittleren Partikelgröße und/oder in dem Metall voneinander unterscheiden.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Separator-Elektroden-Einheit, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf einer porösen, als positive oder negative Elektrode in einer Lithium-Batterie geeigneten Elektrode als Substrat eine poröse anorganische Beschichtung als Separatorschicht, durch Auf-

bringen einer Suspension, die Metalloxid-Partikel in einem Sol aufweist, und Verfestigen der anorganischen Separatorschicht auf der Elektrode durch zumindest eine thermische Behandlung, erzeugt wird.

- 5 Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Separator-Elektroden-Einheit in Lithium-Batterien sowie Lithium-Batterien, die eine erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit aufweisen.

Die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit hat den Vorteil, dass sie sehr einfach  
10 herzustellen ist. Auf Grund des Herstellungsverfahrens ist außerdem gewährleistet, dass der Separator sehr fest an der Elektrode haftet. Als Separatorschicht wird kein poröses Polymer verwendet sondern eine poröse Keramikschicht. Diese Keramikschicht wird über einen Suspension (Schlicker) auf die Elektrode aufgebracht und dort bei moderaten Temperaturen verfestigt. Dadurch ist es möglich sehr dünne Separatorschichten aufzubringen, die nach der Infilt-  
15 ration mit dem Elektrolyten nur einen sehr geringen Widerstand aufweisen. Diese Sepa-  
tor/Elektroden-Einheit eignet sich somit besonders gut für den Einsatz in Hochleistungs- und Hochenergiebatterien. Die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit weist außerdem  
eine sehr gute mechanische Stabilität auf und ist insbesondere flexibel. Durch die Verwendung  
einer porösen keramischen Separatorschicht ist ein Whiskerwachstum im bzw. durch den Sepa-  
20 rator quasi unmöglich. Außerdem stellt die Keramikschicht einen sehr guten Schutz vor einem  
mechanischen Kurzschluß der beiden Elektroden dar, wie es ein freitragender Separator nie  
sein kann. Durch die anorganische, keramische Separatorschicht ist es außerdem unmöglich,  
dass es zu einem Durchbrennen (melt down) der Batterie bzw. des Separators kommen kann.  
Die hier beschriebene Separatorschicht in den Separator-Elektroden-Einheiten sind also viel  
25 sicherer als alle Polymerseparatoren aber auch sicherer als ein keramischer Separator auf Basis  
eines Polymervlieses als Träger.

Die Sicherheit spielt in Lithium-Batterien eine sehr wichtige Rolle. Im Gegensatz zu anderen  
Batterietypen (Pb, NiCd, NiMh) wird als Lösemittel für den Elektrolyten nicht Wasser son-  
30 dern ein brennbares Lösemittel, wie z. B. Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Di-  
methylcarbonat (DMC) verwendet, da sich Wasser bei den hohen Potenzialen in der Li-Zelle  
zersetzen würde. Aus diesem Grund kann und muss der Separator entscheidend zur Sicherheit

einer Hochenergie-Batterie beitragen. Im Falle einer Überhitzung und Zerstörung der Zelle kann es also bei den Lithiumbatterien zu einem Brand oder Explosion kommen.

Beim Thema Sicherheit muss dabei grundlegend zwischen zwei Gesichtspunkten unterschieden  
5 werden:

- 1 Erwärmung durch Fehlfunktion der Zelle,
- 2 Äußere Erwärmung.

Der erstere Fall kann z. B. dann auftreten, wenn es beim Betrieb der Batterie zu einem inneren  
10 Kurzschluss kommt. Die Batterie kann sich dann in einer gefährlichen Reaktion sehr schnell selbst entladen. Hierbei treten dann so große elektrische Ströme auf, dass eine geschlossene Batteriezelle im ungünstigsten Fall sogar explodieren kann.

Polymerseparatoren bringen beispielsweise die für Lithium-Batterien zur Zeit geforderte Si-  
15 cherheit, indem sie ab einer bestimmten Temperatur (der Shut-Down-Temperatur, die bei ca. 120 °C liegt) jeglichen Stromtransport durch den Elektrolyten unterbinden. Dies geschieht dadurch, dass bei dieser Temperatur das Porengefüge des Separators zusammenbricht und alle Poren verschlossen werden. Dadurch, dass keine Ionen mehr transportiert werden können, kommt die gefährliche Reaktion die zur Explosion führen kann zum erliegen.

20 Im zweiten Fall wird die Zelle aufgrund äußerer Umstände aber weiter erwärmt, so wird bei ca. 150 °C die melt down -Temperatur überschritten. Ab dieser Temperatur kommt es zum Schmelzen des Separators, der ja üblicherweise aus PP besteht, wobei dieser sich zusammenzieht. An vielen Stellen in der Batteriezelle kommt es nun zu einem direkten Kontakt zwischen den beiden Elektroden und somit zu einem großflächigem inneren Kurzschluss. Dieser führt 25 zur unkontrollierten Reaktion die mit einer Explosion der Zelle endet, bzw. der entstehende Druck wird durch ein Überdruckventil (eine Berstscheibe) häufig unter Feuererscheinungen abgebaut.

30 Bei der erfindungsgemäßen Separator-Elektroden-Einheit mit einer anorganischen Separatorschicht kann es zum sogenannten Melt-Down nicht kommen, da die hitzebeständigen anorganischen Partikel dafür sorgen, dass der Separator nicht schmelzen wird. Somit ist sichergestellt,

dass es keine Betriebszustände gibt, in denen ein großflächiger Kurzschluss entstehen kann. Selbst bei einem äußeren Brand, der die Zelle auf über 200 °C aufheizt, erfüllt der keramische Separator weiterhin seine Funktion.

- 5 Falls ein Abschaltmechanismus (Shut down-Mechanismus) gewünscht wird, kann dies auf einfache Weise dadurch erreicht werden, dass die Oberfläche der Separatorschicht mit Partikel eines Stoffs beschichtet werden, die beim Erreichen einer bestimmten Temperatur schmelzen und so die Poren der Separatorschicht verschließen und so ein weiterer Ionenfluss verhindert wird. Dies kann Beispielweise durch eine zusätzlich aufgebrachte Polymer- oder Wachsschicht
- 10 erreicht werden, deren Schmelzpunkt im gewünschten Bereich liegt.

- Auch bei einem inneren Kurzschluss, der z. B. durch einen Unfall verursacht wurde, ist die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit sehr sicher. Würde sich z. B. ein Nagel durch eine Batterie bohren, geschieht je nach Separator folgendes: Ein Polymerseparator würde an der
- 15 Durchdringungsstelle (Ein Kurzschlussstrom fließt über den Nagel und heizt diesen auf) schmelzen und sich zusammenziehen. Dadurch wird die Kurzschlussstelle immer größer und die Reaktion gerät außer Kontrolle. Bei der erfindungsgemäßen Separatorschicht mit Abschaltmechanismus schmilzt zwar das polymere Material der Abschaltschicht, nicht aber die anorganische Separatorschicht. Somit läuft die Reaktion im Inneren der Batteriezelle nach
  - 20 einem solchen Unfall sehr viel moderater ab. Diese Batterie ist somit deutlich sicherer als eine mit einem Polymerseparator ausgerüstete Batterie, weshalb Batterien mit erfindungsgemäßen Separator-Elektroden-Einheiten insbesondere im mobilen Bereich eingesetzt werden können, wo die Gefahr von Unfällen deutlich größer ist als im stationären oder portablen Bereich.
- 25 Durch die einfache Art der Herstellung der erfindungsgemäßen Separator-Elektroden-Einheit besitzt diese außerdem einen deutlichen Preisvorteil gegenüber Einheiten, die auf herkömmliche Weise hergestellt werden, da dabei ein zusätzlicher Verfahrensschritt, nämlich das Verbinden von Separator und Elektrode durchgeführt werden muss.
- 30 Durch die bevorzugte Verwendung von in ihrer Partikelgröße genau abgestimmten Metalloxid-Partikeln zur Herstellung der porösen keramischen Separatorschicht wird eine besonders hohe Porosität der fertigen Separatorschicht erreicht, wobei die Porosität immer noch genügend klein

ist, um ein Durchwachsen von Lithium-Whiskern durch den Separator zu verhindern. Um hier eine ideale Porengröße bzw. Porosität des Separators zu erreichen hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die eingesetzten Metallocidpartikel vor dem suspendieren durch Windsichten oder Hydroklassieren zu klassieren, um möglichst gleichgroße Metallocid-Partikel 5 einsetzen zu können, da bei handelsüblichen Metallocid-Partikeln während Herstellung, Lagerung und/oder Transport häufig ein nicht unbeträchtlicher Anteil an Partikeln vorliegt, die deutlich kleiner (z. B. Bruch oder ähnliches) oder aber auch deutlich größer (z. B. Aggregate, Agglomerate) sind. Das Vorliegen einer großen Anzahl kleinerer Partikel führt aber dazu, dass die Poren der Separatorschicht oder sogar die Poren der Elektrode teilweise durch diese kleinen 10 Partikel verkleinert oder ganz verschlossen werden. Die ideale Porengröße bzw. Porosität des Separators ist dann nicht immer zu erreichen.

Auf Grund der hohen Porosität in Verbindung mit der geringen Dicke der Separatorschicht und der sehr guten Benetzbarekeit der hydrophilen Keramiksicht mit polaren Lösemitteln ist es 15 außerdem möglich den Separator vollständig oder zumindest nahezu vollständig mit dem Elektrolyten zu tränken, so dass keine Toträume in einzelnen Bereichen des Separators und damit in bestimmten Wicklungen der Batteriezellen entstehen können, in denen kein Elektrolyt vorliegt. Dies wird insbesondere dadurch erreicht, dass durch die Einhaltung der Partikelgröße der Metallocid-Partikel die erhaltenen Separatoren frei bzw. nahezu frei von geschlossenen 20 Poren sind, in welche der Elektrolyt nicht eindringen kann. Auf Grund der geringen Dicke und der hohen Porosität der Separatorschicht ist die Separator-Elektroden-Einheit insbesondere für den Einsatz in Lithium-Hochenergie- bzw. Hochleistungsbatterien geeignet.

Die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit und ein Verfahren zu ihrer Herstellung 25 wird im Folgenden beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

Die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit, umfassend eine poröse, als positive Elektrode in einer Lithium-Batterie geeignete Elektrode und einer auf dieser Elektrode aufgebrachten Separatorschicht, zeichnet sich dadurch aus, dass sie eine anorganische Separatorschicht aufweist, die zumindest zwei Fraktionen von Metallocidpartikeln aufweist, die sich in 30 ihrer mittleren Partikelgröße, vorzugsweise um mehr als den Faktor 10 und/oder in dem Metall

voneinander unterscheiden. In einer bevorzugten Ausführungsart der Erfindung weisen die zwei Partikelfraktionen Metallocidpartikel auf, die sich sowohl im Metall als auch in Ihrer Partikelgröße unterscheiden. Die anorganische Separatorschicht kann neben den anorganischen Bestandteilen geringe Mengen an organischen, insbesondere siliziumorganischen Verbindungen 5 aufweisen. Der Anteil dieser organischen Bestandteile an der anorganischen Separatorschicht beträgt aber vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger 1 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%. Diese Silane dienen als Haftvermittler, um eine bessere Anbindung der Keramik an die Elektroden zu erzielen.

- 10 Die zwei Partikelfraktionen in der Separatorschicht weisen, unabhängig davon ob sie als Metallocid Oxide gleicher oder unterschiedlicher Metalle aufweisen, bevorzugt Partikel auf, deren Partikelgrößen sich um zumindest den Faktor 10 und besonders bevorzugt um zumindest den Faktor 100 unterscheiden. Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit 15 eine Separatorschicht auf, die Metallocid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße (d) der Poren der porösen positiven Elektrode aufweist, die durch Metallocid-Partikel, die eine Partikelgröße ( $D_k$ ) kleiner als die Poren der porösen positive Elektrode aufweisen, verklebt sind. Die Dicke (z) der Separatorschicht beträgt vorzugsweise von kleiner 100  $D_g$  und größer gleich 1,5  $D_g$  und besonders bevorzugt von kleiner 20  $D_g$  und größer gleich 5  $D_g$ .

- 20 Die Metallocid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße (d) der Poren der porösen positiven Elektrode sind vorzugsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und/oder  $\text{ZrO}_2$ -Partikel. Die Metallocid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_k$ ) kleiner als die mittlere Porengröße (d) der Poren der porösen positiven Elektrode sind vorzugsweise  $\text{SiO}_2$ - und/oder 25  $\text{ZrO}_2$ -Partikel.

- Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Separator-Elektroden-Einheiten Metallocid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße (d) der Poren der porösen positiven Elektrode eine mittlere Partikelgröße ( $D_g$ ) von kleiner 10  $\mu\text{m}$ , 30 vorzugsweise von kleiner 5  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt von kleiner 3  $\mu\text{m}$  auf. Bei einer Dicke der Separatorschicht von 5  $D_g$  ergibt sich damit für Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 3  $\mu\text{m}$  eine Dicke der Separatorschicht von etwa max. 15  $\mu\text{m}$ . Bevorzugte Schichtdi-

cken der Separatorschicht weisen Dicken kleiner 25 µm, vorzugsweise von 10 bis 15 µm auf. Wenn notwendig kann die Dicke der Separatorschicht aber auch kleiner 10 µm betragen. Die Auftragsgewichte betragen vorzugsweise von 10 bis 200 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt kleiner 100 g/m<sup>2</sup> und ganz besonders bevorzugt kleiner 50 g/m<sup>2</sup>.

5

Die Separatorschicht der erfindungsgemäßen Separator-Elektroden-Einheit weist vorzugsweise eine Porosität von 30 bis 70 % (mittels Quecksilber-Porosimetrie bestimmt) auf. Durch die hohe Porosität, die gute Benetzbarekeit und die geringe Dicke der Separatorschicht lässt sich die Separatorschicht gut mit Elektrolyten imprägnieren bzw. befüllen, weshalb die Separatorschicht eine relativ hohe Ionenleitfähigkeit zeigt. Durch die geringe Dicke wird ein besonders 10 geringer elektrischer Widerstand des Separators in der Anwendung mit einem Elektrolyten erzielt. Die Separator-Elektroden-Einheit eignet sich deshalb besonders gut für Hochleistungsbatterien. Der Separator selbst weist natürlich einen sehr hohen elektrischen Widerstand auf, da er selbst isolierende Eigenschaften aufweisen muss. Zudem erlauben dünneren Separatoren eine 15 erhöhte Packungsdichte in einem Batteriestapel, so dass man im gleichen Volumen eine größere Energiemenge speichern kann. Die Separator-Elektroden-Einheit eignet sich deshalb besonders gut für Hochenergiebatterien.

Die mechanische Eigenschaften der Separator-Elektroden-Einheit werden aufgrund der geringen Dicke der Separatorschicht im wesentlichen von der Elektrode bestimmt. Typische Zugfestigkeiten liegen im Bereich der Zugfestigkeiten des für die Herstellung verwendeten metallischen Trägers. Bei Streckmetallen liegt diese, je nach verwendetem Streckmetalle, bei ca. 10N/cm und höher und bei Verwendung von Metallfolien bei größer 15 N/cm. Die Separator-Elektroden-Einheit kann flexibel ausgeführt sein. Vorzugsweise lässt sich eine erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit bis auf einen Radius bis herab zu 100 m, vorzugsweise bis herab zu 50 cm und besonders bevorzugt bis herab zu 5, 4, 3, 2 oder 1 mm biegen.

Als positive Elektrode kann die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit jede herkömmliche Elektrode aufweisen. Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit als Elektrode eine Elektrode auf, die lithiumhaltige Verbindungen, insbesondere lithiumhaltige anorganische Verbindungen, wie z. B. LiCoO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, Lithiumeisenphosphate oder ähnliche Mischoxide aufweist. Üblicherweise werden aus diesen Verbindungen

in Kombination mit Graphit oder Russ, einem möglichst temperaturstabilen Polymer, wie z. B. Polyvinylidenfluorid, Polyacryl oder Polystyrol, und einem Lösemittel Pasten erzeugt, die auf einer dünnen Metallfolie, wie z. B. Aluminiumfolie, aufgebracht und durch Entfernen des Lösemittels verfestigt werden. Bevorzugte Elektroden weisen eine möglichst hohe Porosität, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 40 % (bestimmt mittels Hg-Porosimetrie) auf, um eine möglichst große aktive Oberfläche bereitzustellen. Besonders bevorzugte Elektroden weisen mittlere Porengrößen (d) von 0,5 bis 20 µm, vorzugsweise von 5 bis 10 µm auf. Die Metallfolie kann entweder einfach oder vorzugsweise auch beidseitig beschichtet sein. Beidseitig beschichtete positive Elektroden haben vorzugsweise eine Dicke von 160 – 200 µm und ein Flächengewicht von 550 – 700 g/m<sup>2</sup>. Fig. 1 zeigt ein elektronenmikroskopisches Bild einer typischen Kathode. Die genannten Werte können aber auch deutlich abweichen, je nachdem was der Batteriekunde fordert.

Als negative Elektrode kann die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit ebenfalls jede herkömmliche Elektrode aufweisen. Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit als Elektrode eine Elektrode auf, die elektrisch leitfähige Kohlenstoff-Verbindungen, wie z. B. natürliche oder künstliche Graphite, Russ oder ähnliches aufweist. Üblicherweise werden aus diesen Verbindungen mit einem möglichst temperaturstabilen Polymer, wie z. B. Polyvinylidenfluorid, Polyacryl oder Polystyrol, und einem Lösemittel Pasten erzeugt, die auf einer dünnen Metallfolie, wie z. B. Kupferfolie, aufgebracht und durch Entfernen des Lösemittels verfestigt werden. Bevorzugte Elektroden weisen eine möglichst hohe Porosität, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 40 % (bestimmt mittels Hg-Porosimetrie) auf, um eine möglichst große aktive Oberfläche bereitzustellen. Besonders bevorzugte Elektroden weisen mittlere Porengrößen (d) von 0,5 bis 20 µm, vorzugsweise von 5 bis 10 µm auf. Die Metallfolie kann entweder einfach oder vorzugsweise auch beidseitig beschichtet sein. Beidseitig beschichtete negative Elektroden haben vorzugsweise eine Dicke von 200 – 250 µm und ein Flächengewicht von 350 – 450 g/m<sup>2</sup>. Die genannten Werte können aber ebenfalls auch deutlich abweichen, je nachdem was der Batteriekunde fordert.

Bei beiden Elektroden kann im Falle beidseitig beschichteter Stromsammler die Separatorschicht auf einer oder beiden Seiten aufgebracht sein, je nachdem was für den Batteriekunden wünschenswert für dessen Prozess ist.

Damit die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit über einen Abschaltmechanismus (Shut-Down-Mechanismus) verfügt kann es vorteilhaft sein, wenn die Separatorschicht eine Beschichtung mit Partikeln, die bei einer gewünschten Abschalttemperatur schmelzen, sogenannte Abschaltpartikel, vorzugsweise Wachs- oder Polymerpartikeln aufweist. Besonders  
5 bevorzugte Materialien, aus denen die Abschaltpartikel bestehen können sind beispielweise natürliche oder künstliche Wachse, niedrigschmelzende Polymere, wie z. B. Polyolefine, wobei das Material der Abschaltpartikel so ausgewählt wird, dass die Partikel bei der gewünschten Abschalttemperatur aufschmelzen und die Poren des Separators verschließen, so dass ein weiterer Ionenfluss verhindert wird.

10

Die Beschichtung mit Abschaltpartikeln kann auf der Separatorschicht und/oder zwischen der Separatorschicht und der Elektrode vorhanden sein. Je nach gewünschter Abschalttemperatur ist es aber bevorzugt, wenn die Beschichtung mit Abschaltpartikeln auf der Separatorschicht aufgebracht ist. Dies ist unter anderem durch die Art der Herstellung der Abschaltpartikelbeschichtung vorgegeben. Eine Beschichtung zwischen der Separatorschicht und der Elektrode müsste so erfolgen, dass die Abschaltpartikelschicht auf die Elektrode aufgebracht wird und anschließend die Separatorschicht aufgebracht wird und ist deshalb nur dann möglich, wenn die Abschalttemperatur und damit der Schmelzpunkt des als Abschaltpartikel verwendeten Materials, beispielsweise natürliches oder künstliches Wachs, niedrigschmelzende Polymere, wie z. B. Polyolefine, über der Temperatur liegt, die bei der Verfestigung der Separatorschicht angewendet werden muss.

Vorzugsweise weisen die Abschaltpartikel eine mittlere Partikelgröße ( $D_w$ ) auf, die größer oder gleich der mittleren Porengröße ( $d_s$ ) der Poren der Separatorschicht ist und, falls sich die Abschaltschicht zwischen Separator und Elektrode befindet, ebenfalls größer als die mittlere Porengröße ( $d$ ) der Poren der porösen Elektrode ist. Dies ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil so ein Eindringen und Verschließen der Poren der Elektroden oder der Separatorschicht, das eine Reduktion des Porenvolumens und damit der Leitfähigkeit des Separators und auch der Leistungsfähigkeit der Batterie zur Folge hätte, verhindert wird. Die Dicke der Abschaltpartikelschicht ist nur in sofern kritisch, als das eine zu dicke Schicht den Widerstand in dem Batteriesystem unnötig erhöhen würde. Um eine sichere Abschaltung zu erzielen, sollte die Abschaltpartikelschicht eine Dicke ( $z_w$ ) aufweisen, die von ungefähr gleich der mittleren Partikel-

größe der Abschaltpartikel ( $D_w$ ) bis zu  $10 D_w$ , vorzugsweise von  $2 D_w$  bis  $D_w$  beträgt.

Die gesamte Dicke der Separator-Elektroden-Einheit (ohne die zusätzliche Abschaltpartikel-schicht) ist stark abhängig von der Dicke der Elektrode. Typischerweise ist die Dicke im Falle  
5 beidseitig beschichteter Elektroden kleiner  $350 \mu\text{m}$ , bevorzugt kleiner  $250 \mu\text{m}$  und ganz beson-  
ders bevorzugt kleiner  $200 \mu\text{m}$ , bei gleichzeitig konstanter Kapazität der Zelle.

Die erfindungsgemäßen Separator-Elektroden-Einheiten werden vorzugsweise durch ein Ver-  
fahren zur Herstellung von Separator-Elektroden-Einheiten hergestellt, welches sich dadurch  
10 auszeichnet, dass auf einer porösen, als positive oder negative Elektrode in einer Lithium-  
Batterie geeigneten Elektrode als Substrat eine poröse, anorganische Beschichtung als Separa-  
torschicht durch Aufbringen einer Suspension, die Metalloxid-Partikel in einem Sol aufweist,  
und Verfestigen der anorganischen Separatorschicht auf der Elektrode durch zumindest eine  
thermische Behandlung erzeugt wird.

15 Als Substrat kann jede herkömmliche Elektrode, die als positive Elektrode in einer Lithium-  
Batterie geeignet ist, eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Substrat solche Elektroden  
eingesetzt, die lithiumhaltige Verbindungen, insbesondere lithiumhaltige anorganische Verbin-  
dungen, wie z. B.  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ , Lithiumeisenphosphate oder ähnliche Mischoxide aufwei-  
20 sen. Üblicherweise werden aus diesen Verbindungen in Kombination mit Graphit oder Russ,  
einem möglichst temperaturstabilen Polymer, wie z. B. Polyvinylidenfluorid, Polyacryl oder  
Polystyrol, und einem Lösemittel Pasten erzeugt, die auf einer dünnen Metallfolie, wie z. B.  
Aluminiumfolie, aufgebracht und durch Entfernen des Lösemittels verfestigt werden. Bevor-  
zugte Elektroden weisen eine möglichst hohe Porosität, vorzugsweise im Bereich von 20 bis  
25 40 % (bestimmt mittels Hg-Porosimetrie) auf, um eine möglichst große aktive Oberfläche be-  
reitzustellen. Besonders bevorzugte Elektroden weisen mittlere Porengrößen ( $d$ ) von 0,5 bis  
20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 5 bis 10  $\mu\text{m}$  auf. Die Metallfolie kann entweder einfach oder vor-  
zugsweise auch beidseitig beschichtet sein. Als Substrat einzusetzende beidseitig beschichtete  
positive Elektroden haben vorzugsweise eine Dicke von 160 bis 200  $\mu\text{m}$  und ein Flächenge-  
30 wicht von 550 bis 700  $\text{g/m}^2$ .

Als Substrat kann ebenfalls jede herkömmliche Elektrode, die als negative Elektrode in einer

Lithium-Batterie geeignet ist, eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Substrat solche Elektroden eingesetzt, die elektrisch leitfähige Kohlenstoff-Verbindungen, wie z. B. natürliche oder künstliche Graphite, Russ oder ähnliches aufweisen. Üblicherweise werden aus diesen Verbindungen mit einem möglichst temperaturstabilen Polymer, wie z. B. Polyvinylidenfluorid, Polyacryl oder Polystyrol, und einem Lösemittel Pasten erzeugt, die auf einer dünnen Metallfolie, wie z. B. Kupferfolie, aufgebracht und durch Entfernen des Lösemittels verfestigt werden. Bevorzugte Elektroden weisen eine möglichst hohe Porosität, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 40 % (bestimmt mittels Hg-Porosimetrie) auf, um eine möglichst große aktive Oberfläche bereitzustellen. Besonders bevorzugte Elektroden weisen mittlere Porengrößen (d)

- 5 von 0,5 bis 20 µm, vorzugsweise von 5 bis 10 µm auf. Die Metallfolie kann entweder einfach oder vorzugsweise auch beidseitig beschichtet sein. Als Substrat einsetzbare beidseitig beschichtete negative Elektroden haben vorzugsweise eine Dicke von 200 bis 250 µm und ein Flächengewicht von 350 bis 450 g/m<sup>2</sup>.
- 10

- 15 Die erfundungsgemäße verwendete Suspension weist vorzugsweise Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße (d) der Poren der porösen positiven Elektrode auf. Als Metalloxid-Partikel oder als Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße (d) der Poren der porösen positiven Elektrode werden zur Herstellung der Suspension vorzugsweise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und/oder ZrO<sub>2</sub> –Partikel eingesetzt. Besonders bevorzugt weisen die als Metalloxid-Partikel eingesetzten Partikel eine mittlere Partikelgröße von kleiner 10 µm, vorzugsweise von kleiner 5 µm und ganz besonders bevorzugt von kleiner 3 µm auf.
- 20

Es hat sich herausgestellt, dass der Einsatz von handelsüblichen Metalloxidpartikeln unter 25 Umständen zu unbefriedigenden Ergebnissen führt, da häufig eine sehr große Korngrößenverteilung vorliegt. Es werden deshalb bevorzugt Metalloxidpartikel eingesetzt, die durch ein herkömmliches Verfahren, wie z. B. Windsichten oder Hydroklassieren, klassiert wurden. Durch diese Maßnahme wird erreicht, dass die anorganische poröse Separatorschicht eine sehr gleichmäßige Porengrößenverteilung aufweist.

30

Die Suspension kann z. B. durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf das Substrat aufgebracht werden. Vor-

zugsweise wird eine Suspension eingesetzt, bei der das Gewichtsverhältnis von Metalloxidpartikeln zu Sol von 1 zu 1000 bis 2 zu 1, vorzugsweise von 1 zu 100 bis 1 zu 5 und besonders bevorzugt von 1 zu 4 bis 1 zu 1 beträgt.

- 5 Die zur Herstellung der Beschichtung verwendete Suspension weist zumindest ein anorganisches Oxid des Aluminiums, Siliziums und/oder Zirkoniums und zumindest ein Sol, der Elemente Al, Zr und Si auf, und wird durch Suspendieren von Partikeln zumindest eines Oxis in zumindest einem dieser Sole hergestellt.
- 10 Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung der Elemente Zr, Al, Si erhalten. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolysierende Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein Nitrat, ein Chlorid, ein Carbonat oder eine Alkoholatverbindung der Elemente Zr, Al oder Si hydrolisiert. Die Hydrolyse erfolgt 15 vorzugsweise in Gegenwart von Wasser, Wasserdampf, Eis, oder einer Säure oder einer Kombination dieser Verbindungen.

In einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch Hydrolyse der zu hydrolysierenden Verbindungen partikuläre Sole hergestellt. Diese partikulären Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen partikular vorliegen. Die partikulären Sole können wie oben oder wie in WO 99/15262 beschrieben 20 hergestellt werden. Diese Sole weisen üblicherweise einen sehr hohen Wassergehalt auf, der bevorzugt größer als 50 Gew.-% ist. Es kann vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten 25 zu geben. Die hydrolisierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60%igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden. Die so hergestellten partikulären Sole können anschließend zur Herstellung 30 von Suspensionen eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch Hyd-

- rolyse der zu hydrolysierenden Verbindungen polymere Sole hergestellt. Diese polymeren Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen polymer (also kettenförmig über einen größeren Raum vernetzt) vorliegen. Die polymeren Sole weisen üblicherweise weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise sehr viel weniger als 20 Gew.-%
- 5 an Wasser und/oder wässriger Säure auf. Um auf den bevorzugten Anteil von Wasser und/oder wässriger Säure zu kommen wird die Hydrolyse vorzugsweise so durchgeführt, dass die zu hydrolysierende Verbindung mit dem 0,5 bis 10fachen Molverhältnis und bevorzugt mit dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolysierbare Gruppe, der hydrolysierbaren Verbindung, hydrolysiert wird. Eine bis zu 10fache Menge an Wasser kann
- 10 bei sehr langsam hydrolysierenden Verbindungen wie z. B. beim Tetraethoxysilan eingesetzt werden. Sehr schnell hydrolysierende Verbindungen wie das Zirkontetraethylat können unter diesen Bedingungen durchaus schon partikuläre Sole bilden, weshalb zur Hydrolyse solcher Verbindungen bevorzugt die 0,5fache Menge an Wasser eingesetzt wird. Eine Hydrolyse mit weniger als der bevorzugten Menge an Wasser, Wasserdampf, oder Eis führt ebenfalls zu guten
- 15 Ergebnissen. Wobei ein Unterschreiten der bevorzugten Menge von einem halben Molverhältnis um mehr als 50% möglich aber nicht sehr sinnvoll ist, da beim Unterschreiten dieses Wertes die Hydrolyse nicht mehr vollständig ist und Beschichtungen auf Basis solcher Sole nicht sehr stabil sind.
- 20 Zur Herstellung dieser Sole mit dem gewünschten sehr geringen Anteil an Wasser und/oder Säure im Sol kann es vorteilhaft sein, wenn die zu hydrolysierende Verbindung in einem organischen Lösemittel, insbesondere Ethanol, Isopropanol, Butanol, Amylalkohol, Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat und/oder Mischungen dieser Verbindungen gelöst wird, bevor die eigentliche Hydrolyse vorgenommen wird. Ein so hergestelltes Sol kann zur Herstellung der erfundungsgemäßen Suspension oder als Haftvermittler in einem Vorbehandlungsschritt eingesetzt werden.
- 25

Sowohl die partikulären Sole als auch die polymeren Sole können als Sol in dem erfundungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Suspension eingesetzt werden. Neben den Solen, die wie gerade beschrieben erhältlich sind, können prinzipiell auch handelsübliche Sole, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol eingesetzt werden. Das Verfahren der Herstellung von Separatoren durch Aufbringen und Verfestigen einer Suspension auf einem Substrat an und für sich ist

aus DE 101 42 622 und in ähnlicher Form aus WO 99/15262 bekannt, jedoch lassen sich nicht alle Parameter bzw. Einsatzstoffe, auf die Herstellung der erfindungsgemäßen Membran übertragen. Der Prozess, der in WO 99/15262 beschrieben wird, ist in dieser Form insbesondere nicht auf die Herstellung von Separator-Elektroden-Einheiten und Elektroden als Substrat übereintragbar, da bei dem in WO 99/15262 beschriebenen Verfahren eine Beschichtung in und auf dem Substrat erfolgen sollte, was bei dem vorliegenden Verfahren ausdrücklich verhindert werden muss, um ein verschließen oder verkleinern der Poren der Elektroden zu verhindern. Zu dem lassen sich durch die in WO 99/15262 beschriebenen sehr wasserhaltigen Solsysteme, häufig keine durchgängige Benetzungen der üblicherweise hydrophoben Elektroden ermöglichen, da die sehr wasserhaltigen Solsysteme die häufig Polyvinylidenfluorid als Binder aufweisenden Elektroden unter Umständen nicht oder nur schlecht benetzen. Es wurde festgestellt, dass selbst kleinste unbenetzte Stellen an der Oberfläche der Elektrode dazu führen können, dass Separatorschichten erhalten werden, die Fehler (wie z. B. Löcher oder Risse) aufweisen und damit unbrauchbar sind.

Es wurde nun gefunden, dass ein Solsystem bzw. eine Suspension, welches bzw. welche im Benetzungsverhalten der Oberfläche der Elektrode angepasst wurde, die Oberfläche vollständig benetzt und somit fehlerfreie Beschichtungen erhältlich sind. Bevorzugt erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren deshalb eine Anpassung des Benetzungsverhaltens des Sols bzw. der Suspension. Diese Anpassung erfolgt vorzugsweise durch die Herstellung von polymeren Solen bzw. Suspensionen aus polymeren Solen wobei diese Sole einen oder mehrere Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Propanol oder Mischungen, die einen oder mehrere Alkohole sowie, vorzugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe aufweisen, umfassen. Es sind aber auch andere Lösemittelgemische denkbar, die dem Sol bzw. der Suspension zugegeben werden können, um diese im Benetzungsverhalten an die Oberfläche der verwendeten Elektrode anzupassen.

Es wurde festgestellt, dass die grundlegende Änderung des Solsystems und der daraus resultierenden Suspension zu einer deutlichen Verbesserung der Haftungseigenschaften der keramischen Komponenten auf dem Oberflächenmaterial der Elektrode führt. Solche guten Haftfestigkeiten sind mit partikulären Solsystemen normalerweise nicht erhältlich. Vorzugsweise werden deshalb Elektroden, die hydrophobe Polymere an der Oberfläche aufweisen, mittels Sus-

pensionen beschichtet, die auf polymeren Solen basieren oder in einem vorgeschalteten Schritt durch Behandlung mit einem polymeren Sol mit einem Haftvermittler ausgerüstet wurden.

Die Sole oder Suspensionen können die Haftvermittler aber auch selbst enthalten, so dass die  
5 gute Anbindung bei der Beschichtung direkt erfolgt. Gute Haftvermittler müssen dem Elektrodenmaterial angepasst werden und stammen aus der Reihe der Alkyltrialkoxyssilane. Für PVDF eignet sich etwa Triethoxy(tridecafluoroctyl)silan sehr gut. Der Gehalt an Haftvermittler beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-% im Sol oder der Suspension.

10 Je nach der Art der verwendeten Suspension kann es notwendig sein, die Viskosität der Suspension einzustellen. Dies ist insbesondere dann notwendig, wenn eine Suspension eingesetzt wird, die Partikel aufweist, die kleiner als die mittlere Porenweite der Poren der Elektrode sind. Durch Einstellen einer entsprechend hohen Viskosität der Suspension wird in Abwesenheit  
15 äußerer Scherkräfte ein Eindringen der Suspension in die Poren der Elektrode verhindert (Strukturviskosität, nicht-newtonsches Verhalten). Ein solches Verhalten lässt sich durch Zugabe von Hilfsstoffen erzielen, die das Fließverhalten beeinflussen. Zur Einstellung der Viskosität der Suspension werden als Hilfsstoffe ebenfalls bevorzugt anorganische Materialien verwendet. Besonders bevorzugt werden der Suspension zur Einstellung der Viskosität der Suspension pyrogene Kieselsäuren, wie z. B. Aerosile der Degussa AG, wie z. B. Aerosil 200, zugegeben. Da diese Substanzen als Hilfsstoffe zur Einstellung der Viskosität sehr wirksam sind, ist es ausreichend, wenn der Massenanteil an Kieselsäure an der Suspension von 0,1 bis  
20 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.

25 Die erfindungsgemäßen Separatorschichten werden durch Verfestigen der Suspension auf dem Substrat, also der Oberfläche der Elektrode aufgebracht, so dass auf diese Weise eine Separator-Elektroden-Einheit erhalten wird. Auch dieses Prinzip ist bereits in WO 99/15262 beschrieben, jedoch werden dort Verfestigungstemperaturen von bis zu 700 °C angegeben, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu einer Zerstörung der Elektrode führen würde und außerdem ein  
30 ungewünschtes verstärktes Sintern der Metallocid-Partikeln zur Folge hätte. Bevorzugt wird die auf die Elektrode aufgebrachte Suspension deshalb durch Erwärmen auf 50 bis 500 °C, vorzugsweise 100 bis 250 °C und ganz besonders bevorzugt auf 150 bis 200 °C verfestigt. Das

Erwärmen erfolgt vorzugsweise maximal 60 Minuten, bevorzugt maximal 10 Minuten und besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Minuten, bevorzugt bei einer Temperatur von 150 bis 200 °C. Die Temperatur und Dauer der Behandlung wird durch die Temperaturbeständigkeit der in der eingesetzten Elektrode vorhandenen Materialien vorgegeben und ist entsprechend  
5 anzupassen.

- Das erfindungsgemäße Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmer Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder durch andere Erwärmungsmethoden nach dem Stand der Technik erfolgen.
- 10 Die erfindungsgemäße Beschichtung der positiven Elektrode kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Beschichtung, also die Herstellung der Separatorschicht so durchgeführt, dass die als Substrat eingesetzte positive Elektrode von einer Rolle abgerollt wird mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 2 m/s, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/min bis 20 m/min und ganz besonders bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min bis 5 m/min, durch zumindest eine Apparatur durchläuft, welche die Suspension auf die Oberfläche der Elektrode aufbringt, wie z. B. eine Walze, und zumindest eine weitere Apparatur durchläuft, welche das Verfestigen der Suspension auf der Elektrodenoberfläche durch Erwärmen ermöglicht, wie z. B. ein elektrisch beheizter Ofen, und am Ende die so hergestellte Separator-Elektroden-Einheit auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird.  
15 Auf diese Weise ist es möglich, die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit im Durchlaufverfahren herzustellen.  
20

Soll die Separator-Elektroden-Einheit mit einem automatischen Abschaltmechanismus ausgerüstet werden, so kann dies z. B. dadurch geschehen, dass nach dem Verfestigen der auf die Elektrode aufgebrachten Suspension eine Schicht aus Partikeln, die bei einer gewünschten Temperatur Schmelzen und die Poren der Separatorschicht verschließen, so genannte Abschaltpartikeln, zur Erzeugung eines Abschaltmechanismus auf die Separator-Elektroden-Einheit aufgebracht und fixiert wird. Die Schicht aus Abschaltpartikeln kann z. B. durch Aufbringen einer Suspension von Wachspartikeln mit einer mittleren Partikelgröße größer der mittleren Porengröße der Separatorschicht in einem Sol, Wasser, Lösemittel oder Lösemittelgemisch erzeugt werden.  
25  
30

Die Suspension zur Aufbringung der Partikel enthält vorzugsweise von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% an Wachspartikeln in der Suspension.

- 5 Da die anorganischen Separatorschicht häufig einen sehr hydrophilen Charakter haben, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Separator-Elektroden-Einheit unter Verwendung eines Silans in einem polymeren Sol als Haftvermittler hergestellt wurden und somit hydrophobiert wurden. Um eine gute Haftung und gleichmäßige Verteilung der Abschaltpartikel in der Abschalschicht auch auf hydrophilen porösen anorganischen Separatorschichten zu erreichen,
- 10 sind mehrere Varianten möglich.

In einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die poröse anorganische Separatorschicht vor dem Aufbringen der Abschaltpartikel zu hydrophobieren. Die Herstellung hydrophober Membrane, die nach dem selben Prinzip 15 funktioniert, wird beispielsweise in WO 99/62624 beschrieben. Vorzugsweise wird die poröse anorganische Separatorschicht durch Behandlung mit Alkyl-, Aryl- oder Fluoralkylsilanen, wie sie z. B. unter dem Namen Markennamen Dynasilan von der Degussa vertrieben werden, hydrophobiert. Es können dabei z. B. die bekannten Methoden der Hydrophobierung, die unter anderem für Textilien angewendet werden (*D. Knittel; E. Schollmeyer; Melliand Textilber.* 20 (1998) 79(5), 362-363), unter geringfügiger Änderung der Rezepturen, auch für die porösen Separatorschichten bzw. die Separator-Elektroden-Einheit angewendet werden. Zu diesem Zweck wird die Separator-Elektroden-Einheit mit einer Lösung behandelt, die zumindest einen hydrophoben Stoff aufweist. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Lösung als Lösemittel Wasser, welches vorzugsweise mit einer Säure, vorzugsweise Essigsäure oder Salzsäure, auf einen pH- 25 Wert von 1 bis 3 eingestellt wurde, und/oder einen Alkohol, vorzugsweise Ethanol, aufweist. Der Anteil an mit Säure behandeltem Wasser bzw. an Alkohol am Lösemittel kann jeweils von 0 bis 100 Vol.-% betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Wasser am Lösemittel von 0 bis 60 Vol.-% und der Anteil an Alkohol von 40 bis 100 Vol.-%. In das Lösemittel werden zum Erstellen der Lösung 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% eines hydrophoben 30 Stoffes gegeben werden. Als hydrophobe Stoffe können z. B. die oben aufgeführten Silane verwendet werden. Überraschenderweise findet eine gute Hydrophobierung nicht nur mit stark hydrophoben Verbindungen, wie zum Beispiel mit dem Triethoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-

tridecafluorooctyl)silan statt, sondern eine Behandlung mit Methyltriethoxysilan oder i-Butyltriethoxysilan ist vollkommen ausreichend, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Die Lösungen werden, zur gleichmäßigen Verteilung der hydrophoben Stoffe in der Lösung, bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf die Separatorenschicht der Separator-  
5 Elektroden-Einheit aufgebracht und getrocknet. Das Trocknen kann durch eine Behandlung bei Temperaturen von 25 bis 100 °C beschleunigt werden.

In einer weiteren Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahren kann die poröse anorganische Separatorenschicht vor dem Aufbringen der Abschaltpartikel auch mit anderen  
10 Haftvermittlern behandelt werden. Die Behandlung mit einem der unten genannten Haftvermittler kann dann ebenfalls wie oben beschrieben erfolgen, d. h. dass die poröse anorganische Schicht mit einem polymeren Sol, welches ein Silan als Haftvermittler aufweist, behandelt wird.

15 Die Schicht aus Abschaltpartikeln wird vorzugsweise durch Aufbringen einer Suspension von Abschaltpartikeln in einem Suspensionsmittel, ausgewählt aus einem Sol, Wasser oder Lösemittel, wie z. B. Alkohol, Ether oder Ketone, oder einem Lösemittelgemisch auf die Separatorschicht und anschließendes Trocknen erzeugt. Die Partikelgröße der in der Suspension vorliegenden Abschaltpartikel ist prinzipiell beliebig. Es ist jedoch vorteilhaft, wenn in der Suspension Abschaltpartikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_w$ ) größer oder gleich, vorzugsweise größer der mittleren Porengröße der Poren der porösen anorganischen Separatorschicht ( $d_s$ ) vorliegen, da so sichergestellt wird, dass die Poren der anorganischen Schicht bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Separators nicht durch Abschaltpartikel verstopft werden. Bevorzugt weisen die eingesetzten Abschaltpartikel eine mittlere Partikelgröße ( $D_w$ ) auf, die größer  
20 als der mittlere Porendurchmesser ( $d_s$ ) und kleiner 5  $d_s$ , besonders bevorzugt kleiner 2  $d_s$  beträgt.  
25

Sollte es gewünscht sein Abschaltpartikel einzusetzen, die eine Partikelgröße kleiner der Porengröße der Poren der porösen anorganischen Schicht aufweisen, so muss vermieden werden,  
30 dass die Partikel in die Poren der porösen anorganischen Separatorschicht eindringen. Gründe für den Einsatz solcher Partikel können z. B. in großen Preisunterschieden aber auch in der Verfügbarkeit solcher Partikel liegen. Eine Möglichkeit das Eindringen der Abschaltpartikel in

die Poren der porösen anorganischen Schicht zu verhindern besteht darin, die Viskosität der Suspension so einzustellen, dass in Abwesenheit von äußereren Scherkräften kein Eindringen der Suspension in die Poren der anorganischen Separatorschicht erfolgt. Eine solch hohe Viskosität der Suspension kann z. B. dadurch erreicht werden, dass der Suspension Hilfsstoffe, die das Fließverhalten beeinflussen, wie z. B. Kieselsäuren (Aerosil, Degussa) hinzugefügt werden. Beim Einsatz von Hilfsstoffen wie z. B. Aerosil 200 ist häufig ein Anteil von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-% Kieselsäure, bezogen auf die Suspension, schon ausreichend um eine genügend hohe Viskosität der Suspension zu erzielen. Der Anteil an Hilfsstoffen kann jeweils durch einfache Vorversuche ermittelt werden.

10

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzte Abschaltpartikel aufweisende Suspension Haftvermittler aufweist. Eine solche Haftvermittler aufweisende Suspension kann direkt auf eine Separatorschicht aufgebracht werden, auch wenn diese nicht vor dem Aufbringen hydrophobiert wurde. Natürlich kann eine Haftvermittler aufweisende Suspension auch auf eine hydrophobierte Separatorschicht oder auf eine Separatorschicht, bei deren Herstellung ein Haftvermittler eingesetzt wurde, aufgebracht werden. Als Haftvermittler in der Abschaltpartikel aufweisenden Suspension werden vorzugsweise Silane eingesetzt, die Amino-, Vinyl- oder Methacrylseitengruppen aufweisen. Solche Haftvermittler sind z. B. AMEO (3-Aminopropyltriethoxysilan), MEMO (3-methacryloxypropyltrimethoxysilan), Silfin (Vinylsilan + Initiator + Katalysator), VTEO (Vinyltriethoxysilan) oder VTMO (Vinyltrimethoxysilan). Solche Silane sind z. B. von der Degussa auch in wässriger Lösung unter der Bezeichnung Dynasilan 2926, 2907 oder 2781 erhältlich. Ein Anteil von maximal 10 Gew.-% an Haftvermittler hat sich als ausreichend für die Sicherstellung einer genügend großen Haftung der Abschaltpartikel an der porösen anorganischen Separatorschicht herausgestellt. Vorzugsweise weisen Haftvermittler aufweisende Suspensionen von Abschaltpartikeln von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 7,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 5 Gew.-% an Haftvermittler bezogen auf die Suspension auf.

Als Abschaltpartikel können alle Partikel eingesetzt werden, die einen definierten Schmelzpunkt aufweisen. Das Material der Partikel wird dabei entsprechend der gewünschten Abschalttemperatur ausgewählt. Da bei den meisten Batterien relativ niedrige Abschalttemperaturen gewünscht werden, ist es vorteilhaft solche Abschaltpartikel einzusetzen, die ausgewählt

sind aus Partikeln aus Polymeren, Polymermischungen, natürlichen und/oder künstlichen Wachsen. Besonders bevorzugt werden als Abschaltpartikel Partikel aus Polypropylen- oder Polyethylenwachs eingesetzt.

- 5 Das Aufbringen der die Abschaltpartikel aufweisenden Suspension kann durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf die poröse anorganische Separatorschicht erfolgen. Die Abschaltschicht wird vorzugsweise dadurch erhalten, dass die aufgebrachte Suspension bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 100 °C, vorzugsweise von 40 bis 60 °C getrocknet wird.

10

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Partikel nach dem Aufbringen auf die poröse anorganische Separatorschicht durch zumindest einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb der Glasteratur, so dass ein Anschmelzen der Partikel ohne Änderung der eigentlichen Form erreicht wird, fixiert werden. Auf diese Weise kann erreicht werden, dass die Abschaltpartikel  
15 besonders gut an der porösen anorganischen Separatorschicht haften.

Das Aufbringen der Suspension mit anschließendem Trocknen sowie ein eventuelles Erwärmen über die Glasübergangstemperatur kann kontinuierlich oder quasi kontinuierlich durchgeführt werden. Wird eine flexible Separator-Elektroden-Einheit als Ausgangsmaterial eingesetzt, so  
20 kann diese wiederum von einer Rolle abgewickelt, durch eine Beschichtungs-, Trocknungs- und gegebenenfalls Erwärmungsapparatur geführt und anschließend wieder aufgerollt werden.

Erfnungsgemäße Separator-Elektroden-Einheiten können in Batterien, insbesondere Lithium-Batterien verwendet werden. Die erfundungsgemäßen Separator-Elektroden-Einheiten sind für  
25 primäre und sekundäre (wiederaufladbare) Lithium-Batterien geeignet. Bei der erfundungsgemäßen Verwendung der Separator-Elektroden-Einheit in Batterien wird diese z. B. mit der Gegenelektrode verbunden und mit Elektrolyt getränkt. Durch die besonders hohe Porosität und Porengröße sowie der geringen Dicke der Separatorschicht ist die erfundungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit insbesondere geeignet um in Lithium-Hochleistungs- und Hochenergiabatterien verwendet zu werden.  
30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Lithium-Batterien selbst, wobei diese primä-

- re und sekundäre Batterien sein können, die eine erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit aufweisen. Solche Batterien können auch Lithium-Hochleistungs- und -Hochenergiebatterien sein. Die Separatorschicht der erfindungsgemäßen Separator-Elektroden-Einheit weist bei solchen Lithium-Batterien üblicherweise als Elektrolyten Lithiumsalze mit großen Anionen in Carbonaten als Lösemittel auf. Geeignete Lithiumsalze sind z. B. LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> oder LiPF<sub>6</sub>, wobei LiPF<sub>6</sub> besonders bevorzugt ist. Als Lösemittel geeignete organische Carbonate sind z. B. Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat oder Diethylcarbonat oder Mischungen davon.
- 10 Ebenso gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Separatoren für den Einsatz in Batterien, die schnell aufgeladen werden sollen. Durch die hohe Temperaturbeständigkeit des erfindungsgemäßen Separators ist eine Batterie, die mit diesem Separator ausgerüstet ist, nicht so temperaturempfindlich und kann daher den Temperaturanstieg aufgrund der schnellen Ladung ohne negative Veränderungen des Separators bzw. ohne Beschädigung der Batterie dulden. Folglich
- 15 sind diese Batterien deutlich schneller aufzuladen. Dies ist ein deutlicher Vorteil beim Einsatz solcher Art ausgerüsteter Batterien in Elektrofahrzeugen, da diese nicht mehr über viele Stunden geladen werden müssen, sondern das Aufladen innerhalb von deutlich kürzeren Zeiträumen, d. h. innerhalb weniger Stunden und bevorzugt in weniger als einer Stunde, durchführbar ist.
- 20 Die Erfindung wird durch die Abbildungen Fig. 1 bis Fig. 6 beschrieben, ohne dass die Erfindung auf dieses Ausführungsarten beschränkt sein soll.
- Fig. 1 und Fig. 2 zeigen REM-Aufnahmen einer Kathode in unterschiedlichen Vergrößerungen.
- 25 Fig. 3 und Fig. 4 zeigen REM-Aufnahmen einer Anode in unterschiedlichen Vergrößerungen
- Fig. 5 und Fig. 6 zeigen REM-Aufnahmen einer erfindungsgemäßen, nach Beispiel 2a hergestellten Separator-Elektroden(Anoden)-Einheit im Querschnitt.
- Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf
- 30 beschränkt zu sein.

**Vergleichsbeispiel 1:**

**Herstellung eines S450PET-Separators (Vergleichsmuster nach dem Stand der Technik)**

Zu 160 g Ethanol werden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO (Hersteller aller

5 Dynasilane: Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann jeweils 125 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 (Hersteller beider Aluminiumoxide: Martinswerke) suspendiert. Dieser Schlicker wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

10 Ein PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 30 µm (dünneres Vliese lassen sich mit diesen großen Partikeln nur schwer beschichten, ohne dass es zu Fehlstellen und Löchern kommt) und einem Flächengewicht von etwa 20 g/m<sup>2</sup> wird in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h, T = 200 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Bei diesem Aufwalzverfahren wird der Schlicker mit einer Walze, die sich gegenläufig zur Bandrichtung (Bewegungsrichtung des Vlieses) bewegt, auf das Vlies aufgewalzt. Das Vlies läuft anschließend durch einen Ofen, der die angegebene Temperatur aufweist. Man erhält am Ende einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 450 nm, einer Dicke von ca. 50 µm und einem Gewicht von ca. 50 g/m<sup>2</sup>.

20 **Vergleichsbeispiel 2:**

**Li-Ionen-Batterie mit hybrider keramischen Separator nach dem Stand der Technik**

Ein gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellter S450PET-Separator wird in eine Li-Ionen-Zelle, bestehend aus einer Positiv-Masse aus LiCoO<sub>2</sub>, einer Negativ-Masse bestehend aus Graphit und einem Elektrolyten aus 1M-LiPF<sub>6</sub> in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat, eingebaut [Li-  
25 CoO<sub>2</sub> // S-450-PET, EC/DMC 1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> // Graphit]. Die Batterie läuft stabil über mehrere hundert Zyklen. Aufgrund des recht großen Innenwiderstandes im Separator kann nur etwa 90 % der Kapazität der Zelle mit konstant Strom geladen werden.

**Beispiel 1a:**

30 **Beschichtung einer positiven Elektrode (Kathode) mit einer keramischen Separatorschicht**

200 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AlCoA, CT3000 SG) werden in 160 g Ethanol dispergiert. Zu dieser Lösung gibt

man 10 g Tetraethoxysilan (Dynasilan A, Degussa AG), 10 g Methyltriethoxysilan (Dynasilan MTES, Degussa AG) und 10 g Degussa-Silan GLYMO (ebenfalls Degussa AG) sowie 15 g 5%ige HNO<sub>3</sub>. Die Mischung wird über Nacht gerührt, um eine gute Dispergierung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver zu erhalten.

In einem diskontinuierlichen Aufrakelprozess (Rakelspalt: 50 µm, Vortrieb: 0,5 m/min) wird damit eine doppelt beschichtete LiCoO<sub>2</sub>-Elektrode auf einem Aluminium-Stromsammel zumindest von einer Seite beschichtet und dann bei 150 °C für 30 min getrocknet. Das Auftragsgewicht beträgt ca. 115 g/m<sup>2</sup>, die Separatorschichtdicke ca. 50 µm.

**Beispiel 1b:**  
**Beschichtung einer positiven Elektrode (Kathode) mit einer keramischen Separatorschicht**  
75 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AlCoA, CT3000 SG) werden in 160 g Ethanol dispergiert. Zu dieser Lösung gibt man 10 g Tetraethoxysilan (Dynasilan A, Degussa AG) und 10 g Triethoxy(tridecafluorooctyl)silan (ebenfalls Degussa AG) sowie 15 g 5 % HNO<sub>3</sub>. Die Mischung wird über Nacht gerührt, um eine gute Dispergierung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver zu erhalten.

In einem diskontinuierlichen Aufrakelprozess (Rakelspalt: 50 µm, Vortrieb: 0,5 m/min) wird damit eine doppelt beschichtete LiCoO<sub>2</sub>-Elektrode auf einem Aluminium-Stromsammel zumindest von einer Seite beschichtet und dann bei 150 °C für 30 min getrocknet. Aufgrund des besseren Hafteigenschaften des Triethoxy(tridecafluorooctyl)silan haftet die keramische Separatorschicht deutlich besser auf der Elektrode als in Beispiel 1a. Das Auftragsgewicht beträgt jetzt ca. 45 g/m<sup>2</sup>, die Separatorschichtdicke nur noch knapp 20 µm.

**Beispiel 2a:**  
**Beschichtung einer negativen Elektrode (Anode) mit einer keramischen Separatorschicht**  
Je 125 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MZS-1 und MZS-3 (beide Martinswerke) werden in 160 g Ethanol dispergiert. Zu dieser Lösung gibt man 10 g Tetraethoxysilan (Dynasilan A, Degussa AG), 10 g Methyltriethoxysilan (Dynasilan MTES, Degussa AG) und 10 g Degussa-Silan GLYMO (ebenfalls Degussa AG) sowie 15 g 5 % HNO<sub>3</sub>. Die Mischung wird über Nacht gerührt, um eine gute Dispergierung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver zu erhalten.

In einem kontinuierlichen Aufwalzprozess (Vortrieb: 8 m/h) wird damit eine doppelt beschichtete Graphit-Elektrode auf einem Kupfer-Stromsammel zunächst von einer Seite beschichtet und dann bei 150 °C für 30 min getrocknet. Bild 3 zeigt die beschichtete Elektrode. Das Auftragsgewicht beträgt ca. 115 g/m<sup>2</sup>, die Separatorschichtdicke ca. 45 µm.

5

**Beispiel 2b:****Beschichtung einer negativen Elektrode (Anode) mit einer keramischen Separatorschicht**

Je 45 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MZS-1 und MZS-3 (beide Martinswerke) werden in 160 g Ethanol dispergiert. Zu dieser Lösung gibt man 10 g Tetraethoxysilan (Dynasilan A, Degussa AG), 10 g Methytriethoxysilan (Dynasilan MTES, Degussa AG) und 10 g Degussa-Silan GLYMO (ebenfalls Degussa AG) sowie 15 g 5 % HNO<sub>3</sub>. Die Mischung wird über Nacht gerührt, um eine gute Dispergierung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver zu erhalten.

In einem kontinuierlichen Aufwalzprozess wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben (Vortrieb: 8 m/h) wird mit diesem Schlicker eine doppelt beschichtete Graphit-Elektrode auf einem Kupfer-Stromsammel zunächst von einer Seite beschichtet und dann bei 150 °C getrocknet. Das Auftragsgewicht beträgt jetzt ca. 45 g/m<sup>2</sup>, die Separatorschichtdicke nur noch ca. 20 µm.

**Beispiel 3:****20 Li-Batterie, die eine erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit enthält**

Aus der Separator-Kathoden-Einheit von Beispiel 1b und der Separator-Anoden-Einheit aus Beispiel 2b wird eine Batteriezelle durch laminieren der Separator-Elektroden-Einheiten gebaut. Die Batterie wird mit einem Elektrolyten aus 1M-LiPF<sub>6</sub> in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat getränkt. Die Batterie läuft stabil über mehrere hundert Zyklen. Aufgrund 25 des deutlich geringen Innenwiderstandes im Separator kann nahezu die gesamte Kapazität der Zelle mit konstant Strom geladen werden. Aufgrund der dünnen Separatorschicht und des geringeren Flächengewichts liegen außerdem sowohl die massen- als auch die volumenbezogene spezifische Energiedichte deutlich höher.

**Patentansprüche:**

1. Separator-Elektroden-Einheit, umfassend eine poröse, als Elektrode in einer Lithium-Batterie geeignete Elektrode und einer auf dieser Elektrode aufgebrachten Separatorschicht,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass die Separator-Elektroden-Einheit eine anorganische Separatorschicht aufweist, die zumindest zwei Fraktionen von Metalloxidpartikeln aufweist, die sich in ihrer mittleren Partikelgröße und/oder in dem Metall voneinander unterscheiden.

10

2. Separator-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Separatorschicht Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße (d) der Poren der porösen Elektrode aufweist, die durch Metalloxid-Partikel, die eine Partikelgröße ( $D_k$ ) kleiner als die Poren der porösen positive Elektrode aufweisen, verklebt sind.

15

3. Separator-Elektroden-Einheit gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass die Separatorschicht eine Dicke (z) von kleiner  $100 D_g$  und größer gleich  $1,5 D_g$  aufweist.

25 4. Separator-Elektroden-Einheit gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Separatorschicht eine Dicke (z) von kleiner  $20 D_g$  und größer gleich  $5 D_g$  aufweist.

30 5. Separator-Elektroden-Einheit gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße (d) der Poren der porösen positiven Elektrode  $Al_2O_3$ - und/oder  $ZrO_2$  -Partikel sind.

6. Separator-Elektroden-Einheit gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Metallocid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_k$ ) kleiner als die mittlere  
Porengroße (d) der Poren der porösen positiven Elektrode  $\text{SiO}_2$ - und/oder  $\text{ZrO}_2$ -Partikel  
sind.
7. Separator-Elektroden-Einheit nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Metallocid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere  
Porengroße (d) der Poren der porösen positiven Elektrode eine mittlere Partikelgröße ( $D_g$ )  
von kleiner 10  $\mu\text{m}$  aufweisen.
8. Separator-Elektroden-Einheit nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Separatorschicht eine weitere Beschichtung mit Partikeln, die bei einer ge-  
wünschten Abschalttemperatur schmelzen, sogenannte Abschaltpartikel aufweist.
9. Separator-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Abschaltpartikel eine mittlere Partikelgröße ( $D_w$ ) aufweisen, die größer oder  
gleich der mittleren Porengroße ( $d_s$ ) der Poren der porösen Separatorschicht ist.
10. Separator-Elektroden-Einheit gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Abschaltpartikelschicht eine Dicke ( $z_w$ ) aufweist, die von ungefähr gleich der  
mittleren Partikelgröße der Abschaltpartikel ( $D_w$ ) bis zu 10  $D_w$  beträgt.
11. Separator-Elektroden-Einheit gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Separatorschicht eine Porosität von 30 bis 70 % aufweist.
12. Separator-Elektroden-Einheit gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Einheit ohne Beschädigung bis auf einen Radius bis herab zu 50 cm biegbare ist.

13. Separator-Elektroden-Einheit gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass die Elektrode eine als positive (Kathode) oder negative (Anode) Elektrode geeignete Elektrode ist.

14. Verfahren zur Herstellung einer Separator-Elektroden-Einheit gemäß zumindest einem der

10 Ansprüche 1 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass auf einer porösen, als positive (Kathode) oder negative (Anode) Elektrode in einer Lithium-Batterie geeigneten Elektrode als Substrat eine poröse anorganische Beschichtung als Separatorschicht, durch Aufbringen einer Suspension, die Metallocid-Partikel in einem Sol aufweist, und Verfestigen der anorganischen Separatorschicht auf der Elektrode durch zumindest eine thermische Behandlung, erzeugt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass die Suspension Metallocid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße (d) der Poren der porösen positiven Elektrode aufweist.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass als Metallocid-Partikel oder als Metallocid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße (d) der Poren der porösen positiven Elektrode zur Herstellung der Suspension  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und/oder  $\text{ZrO}_2$ -Partikel eingesetzt werden.

17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16,

30 dadurch gekennzeichnet,

dass die als Metallocid-Partikel eingesetzten Partikel eine mittlere Partikelgröße von kleiner 3  $\mu\text{m}$  aufweisen.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Suspension durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln,  
Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf das Substrat aufgebracht wird.

5

19. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 14 bis 18,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass eine Suspension eingesetzt wird, bei der das Gewichtsverhältnis von Metalloxidparti-  
keln zu Sol von 1 zu 1000 bis 2 zu 1 beträgt.

10

20. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 14 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Suspension zumindest ein Sol der Elemente Al, Zr oder Si oder eine Mischung  
dieser Sole aufweist, und durch Suspendieren der Metalloxid-Partikel in zumindest einem  
15 dieser Sole hergestellt wird.

15

21. Verfahren nach Anspruch 20,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es sich bei den Solen um partikuläre Sole handelt.

20

22. Verfahren nach Anspruch 20,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass es sich bei den Solen um polymere Sole handelt.

25

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Sole durch Hydrolisieren zumindest einer Alkoholatverbindung der Elemente Al,  
Zr oder Si mit Wasser oder einer Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen er-  
halten werden.

30

24. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 14 bis 23,  
dadurch gekennzeichnet,

dass der Suspension zur Einstellung der Viskosität der Suspension pyrogene Kieselsäure zugegeben wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass der Massenanteil an Kieselsäure an der Suspension von 0,1 bis 10 Gew.-% beträgt.

26. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 14 bis 25,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass die auf der Elektrode aufgebrachte Suspension durch Erwärmen auf 50 bis 500 °C verfestigt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass das Erwärmen für 0,5 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 200 bis 280 °C erfolgt.

28. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 14 bis 27,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass nach dem Verfestigen der auf die Elektrode aufgebrachten Suspension eine weitere Schicht aus Partikeln, die bei einer gewünschten Abschalttemperatur schmelzen, sogenannte Abschaltpartikel, zur Erzeugung eines Abschaltmechanismus auf die Separator-Elektroden-Einheit aufgebracht wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28,

25 dadurch gekennzeichnet,

dass die Schicht aus Abschaltpartikeln durch Aufbringen einer Suspension von Abschalt-partikeln mit einer mittleren Partikelgröße größer der mittleren Porengröße der Separatorschicht in einem Sol, Wasser, Lösemittel oder Lösemittelgemisch erzeugt wird.

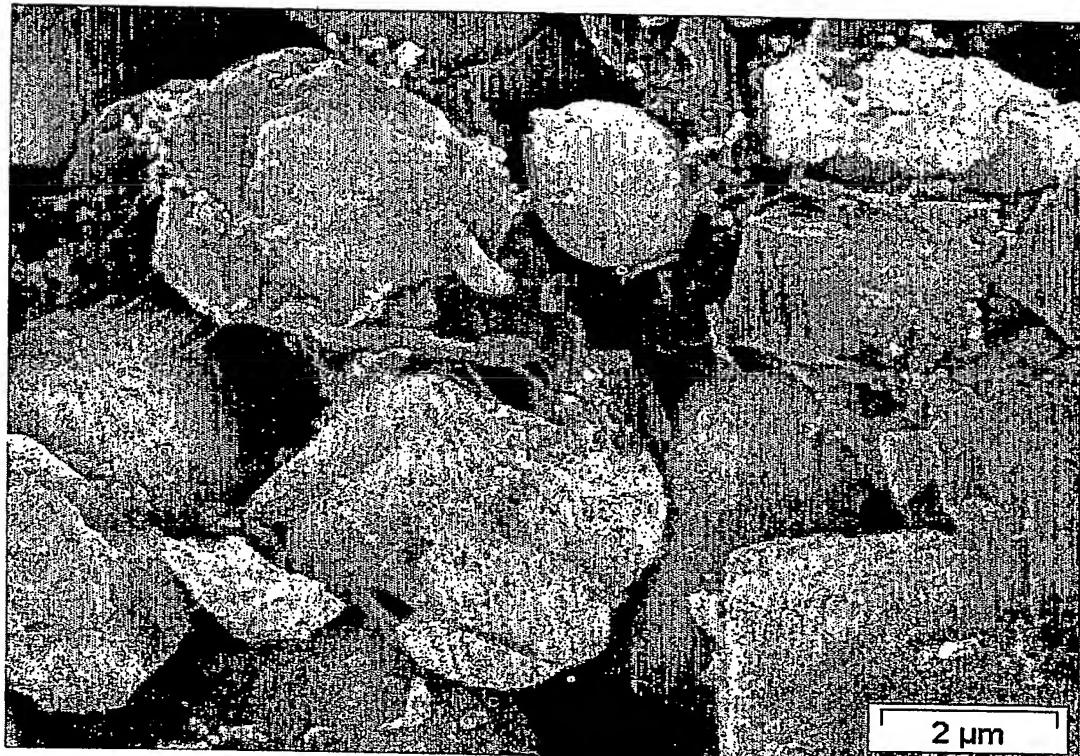
30 30. Verfahren nach Anspruch 29,

dadurch gekennzeichnet,

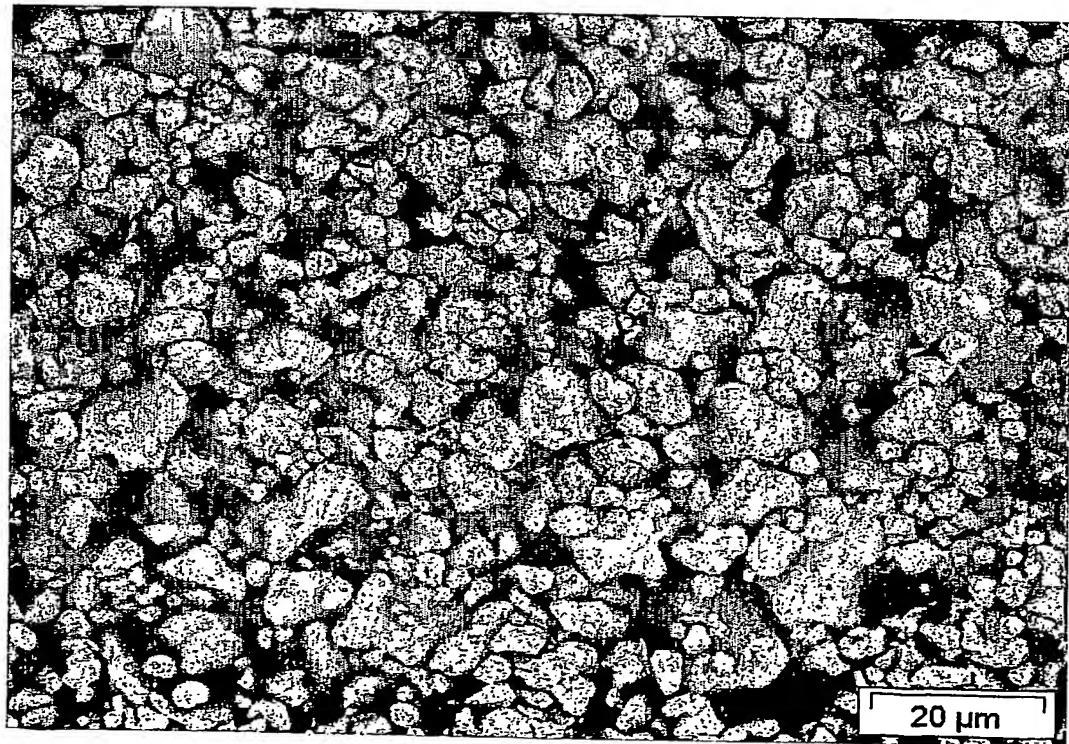
dass die Suspension von Abschaltpartikeln zusätzlich einen Haftvermittler aufweist.

31. Verwendung einer Separator-Elektroden-Einheit gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13 in Lithium-Batterien.

32. Batterie, eine Separator-Elektroden-Einheit gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis  
5 13 aufweisend.



**Fig. 1**



**Fig. 2**

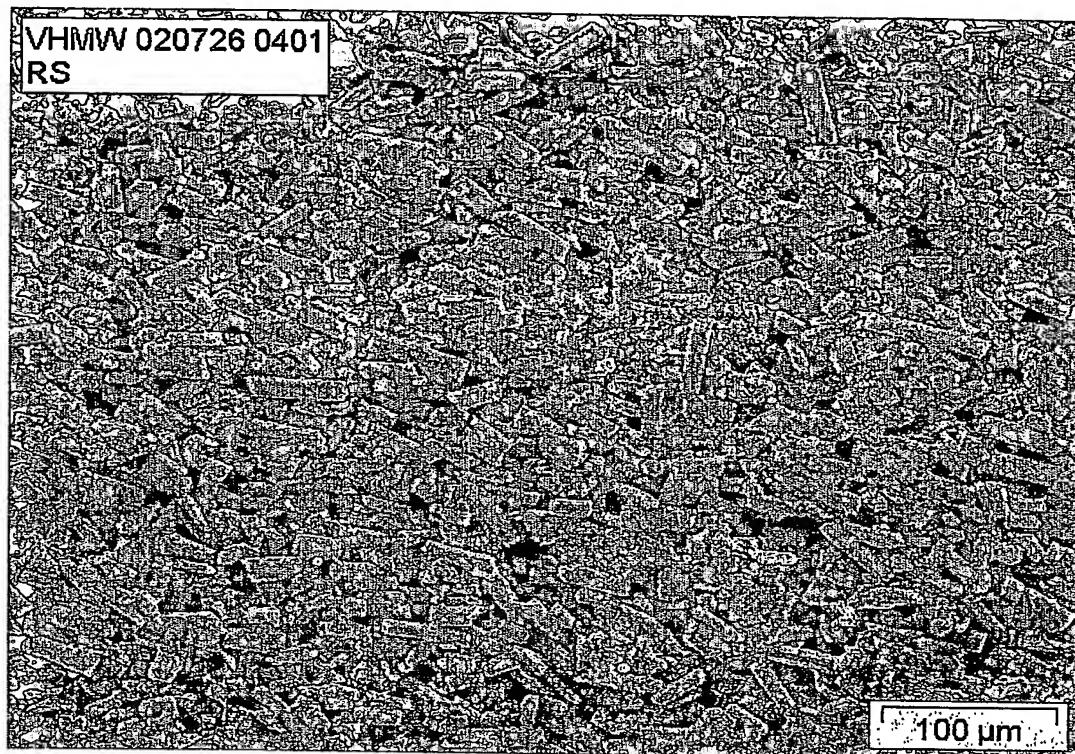


Fig. 3

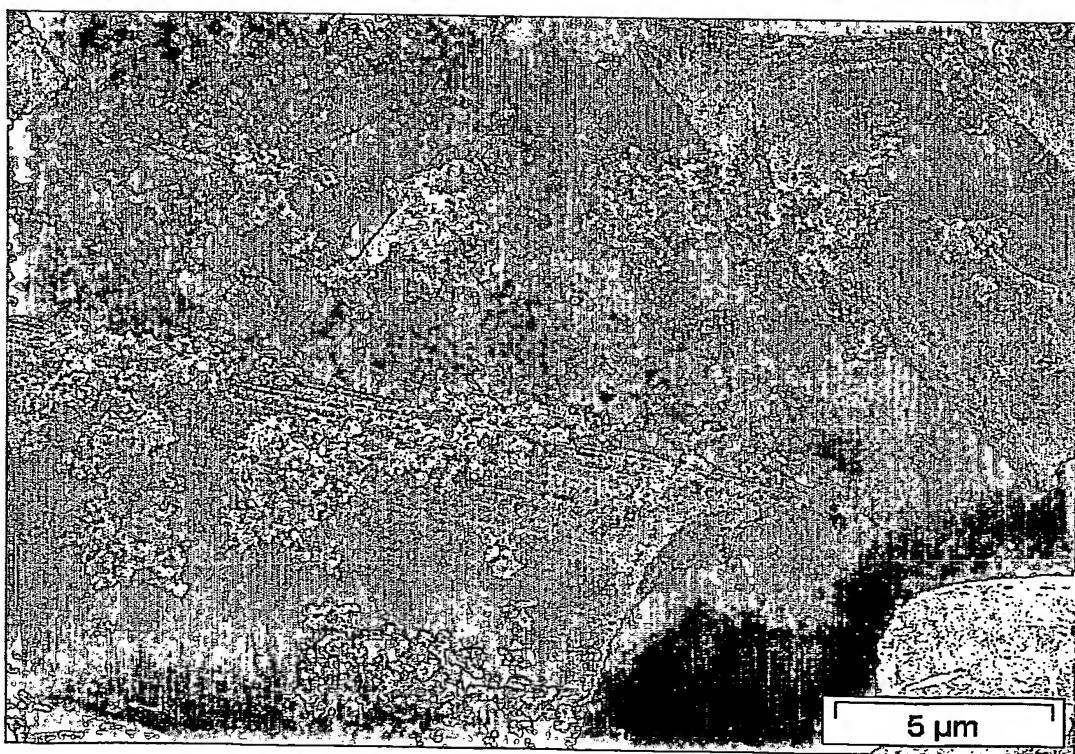
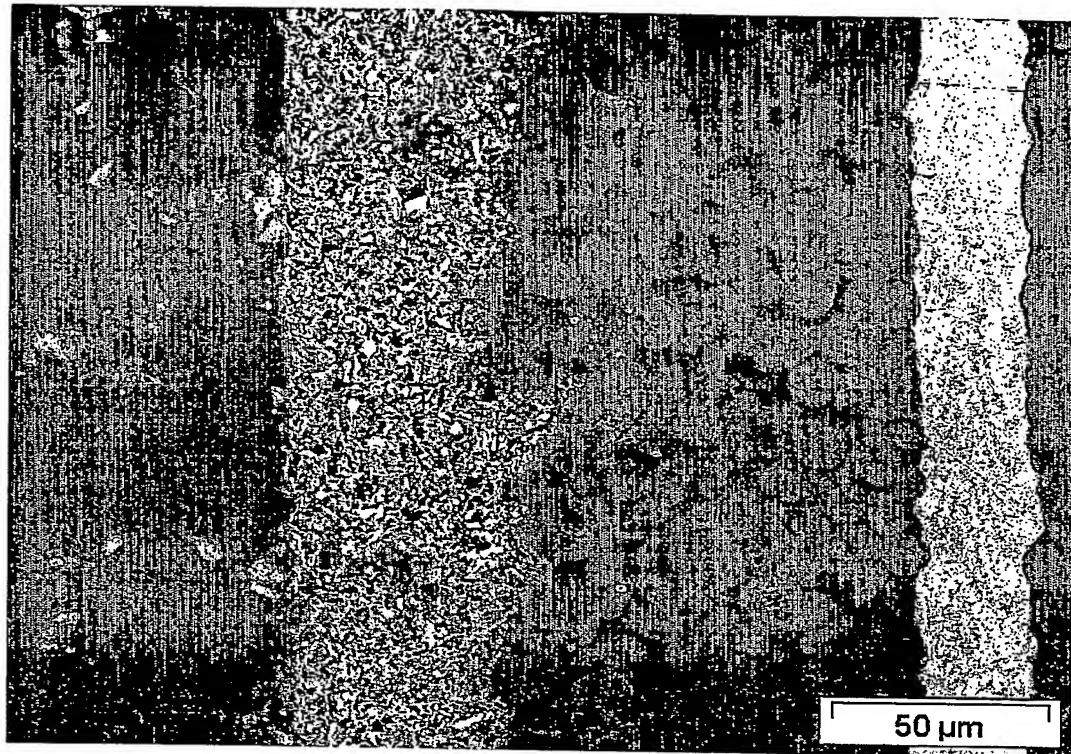
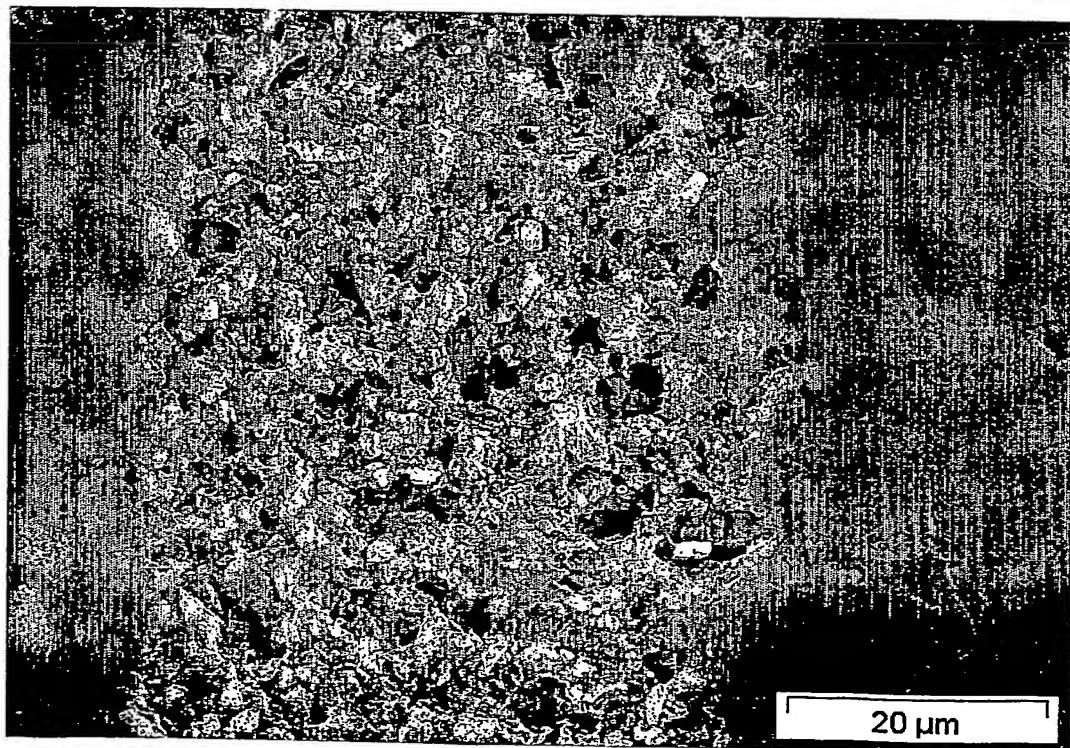


Fig. 4



**Fig. 5**



**Fig. 6**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07158

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 HOIM2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 HOIM

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 766 326 A (HAMBITZER GUENTHER ; HEITBAUM JOACHIM (DE)) 2 April 1997 (1997-04-02) example 3 ---	1-32
X	US 4 447 376 A (KUENZE DIETER ET AL) 8 May 1984 (1984-05-08) column 3, line 5 - line 17 ---	1-13
X	US 6 306 545 B1 (YING QICONG ET AL) 23 October 2001 (2001-10-23)  column 3, line 48 - line 66 claims 1-4 column 4, line 65 -column 5, line 3 --- -/-	1,2, 14-16, 31,32

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

27 November 2003

04/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/07158

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 15262 A (SCHMIDT FRIEDRICH GEORG ;PENTH BERND (DE); HOERPEL GERHARD (DE); H) 1 April 1999 (1999-04-01) cited in the application claim 65; examples ----	1-32
X	US 3 379 570 A (CARL BERGER ET AL) 23 April 1968 (1968-04-23) claims; examples 1,3,4 ----	1,31,32
X	US 3 625 771 A (ARRANCE FRANK C ET AL) 7 December 1971 (1971-12-07) examples 1,4 ----	1,31,32
P,X	WO 03 021697 A (HENNIGE VOLKER ;HOERPEL GERHARD (DE); HYING CHRISTIAN (DE); CREALVI) 13 March 2003 (2003-03-13) claims; examples -----	1-13,31, 32

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/07158

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0766326	A	02-04-1997		DE 4241276 A1 AT 152547 T AT 191813 T WO 9414202 A1 DE 59306348 D1 DE 59310011 D1 EP 0673552 A1 EP 0766326 A1 ES 2102804 T3 ES 2145960 T3 JP 8504052 T JP 3333207 B2 US 5656391 A		09-06-1994 15-05-1997 15-04-2000 23-06-1994 05-06-1997 18-05-2000 27-09-1995 02-04-1997 01-08-1997 16-07-2000 30-04-1996 15-10-2002 12-08-1997
US 4447376	A	08-05-1984		DE 3032552 A1 CA 1167519 A1 FR 2489602 A1 GB 2083277 A ,B JP 57074976 A		29-04-1982 15-05-1984 05-03-1982 17-03-1982 11-05-1982
US 6306545	B1	23-10-2001		US 6153337 A US 2002092155 A1 AU 1926399 A CN 1285084 T EP 1042826 A1 JP 2001527274 T WO 9933125 A1		28-11-2000 18-07-2002 12-07-1999 21-02-2001 11-10-2000 25-12-2001 01-07-1999
WO 9915262	A	01-04-1999		DE 19741498 A1 DE 19811708 A1 DE 19812035 A1 DE 19820580 A1 DE 19824666 A1 WO 9915260 A1 WO 9915272 A1 WO 9915262 A1 WO 9915257 A1 EP 0951355 A1 EP 0959981 A1 EP 0939669 A1 EP 0946270 A1 NO 992432 A NO 992433 A NO 992434 A NO 992435 A US 6309545 B1 US 6299778 B1 US 6340379 B1 US 6299668 B1 US 2002023874 A1 US 2002023419 A1 WO 9962620 A1 WO 9962624 A1 EP 1017476 A1 EP 1007193 A1 JP 2002516740 T JP 2002516744 T NO 20000437 A		25-03-1999 23-09-1999 23-09-1999 11-11-1999 09-12-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 27-10-1999 01-12-1999 08-09-1999 06-10-1999 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 30-10-2001 09-10-2001 22-01-2002 09-10-2001 28-02-2002 28-02-2002 09-12-1999 09-12-1999 12-07-2000 14-06-2000 11-06-2002 11-06-2002 03-04-2000

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/07158

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9915262	A	NO	20000438 A	03-04-2000
		PL	338474 A1	06-11-2000
		PL	338562 A1	06-11-2000
		US	6383386 B1	07-05-2002
		US	6620320 B1	16-09-2003
US 3379570	A	23-04-1968	FR 1583204 A	24-10-1969
			GB 1169497 A	05-11-1969
US 3625771	A	07-12-1971	NONE	
WO 03021697	A	13-03-2003	DE 10142622 A1	20-03-2003
			WO 03021697 A2	13-03-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Patentenzeichner

PCT/EP 03/07158

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M2/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 766 326 A (HAMBITZER GUENTHER ;HEITBAUM JOACHIM (DE)) 2. April 1997 (1997-04-02) Beispiel 3 ---	1-32
X	US 4 447 376 A (KUENZE DIETER ET AL) 8. Mai 1984 (1984-05-08) Spalte 3, Zeile 5 - Zeile 17 ---	1-13
X	US 6 306 545 B1 (YING QICONG ET AL) 23. Oktober 2001 (2001-10-23)  Spalte 3, Zeile 48 - Zeile 66 Ansprüche 1-4 Spalte 4, Zeile 65 - Spalte 5, Zeile 3 ---	1,2, 14-16, 31,32  -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27. November 2003

04/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Recherchebericht  
PCT/EP 03/07158

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 15262 A (SCHMIDT FRIEDRICH GEORG ;PENTH BERND (DE); HOERPEL GERHARD (DE); H) 1. April 1999 (1999-04-01) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 65; Beispiele ---	1-32
X	US 3 379 570 A (CARL BERGER ET AL) 23. April 1968 (1968-04-23) Ansprüche; Beispiele 1,3,4 ---	1,31,32
X	US 3 625 771 A (ARRANCE FRANK C ET AL) 7. Dezember 1971 (1971-12-07) Beispiele 1,4 ---	1,31,32
P,X	WO 03 021697 A (HENNIGE VOLKER ;HOERPEL GERHARD (DE); HYING CHRISTIAN (DE); CREALVI) 13. März 2003 (2003-03-13) Ansprüche; Beispiele ----	1-13,31, 32

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/07158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0766326	A	02-04-1997		DE 4241276 A1 AT 152547 T AT 191813 T WO 9414202 A1 DE 59306348 D1 DE 59310011 D1 EP 0673552 A1 EP 0766326 A1 ES 2102804 T3 ES 2145960 T3 JP 8504052 T JP 3333207 B2 US 5656391 A		09-06-1994 15-05-1997 15-04-2000 23-06-1994 05-06-1997 18-05-2000 27-09-1995 02-04-1997 01-08-1997 16-07-2000 30-04-1996 15-10-2002 12-08-1997
US 4447376	A	08-05-1984		DE 3032552 A1 CA 1167519 A1 FR 2489602 A1 GB 2083277 A ,B JP 57074976 A		29-04-1982 15-05-1984 05-03-1982 17-03-1982 11-05-1982
US 6306545	B1	23-10-2001		US 6153337 A US 2002092155 A1 AU 1926399 A CN 1285084 T EP 1042826 A1 JP 2001527274 T WO 9933125 A1		28-11-2000 18-07-2002 12-07-1999 21-02-2001 11-10-2000 25-12-2001 01-07-1999
WO 9915262	A	01-04-1999		DE 19741498 A1 DE 19811708 A1 DE 19812035 A1 DE 19820580 A1 DE 19824666 A1 WO 9915260 A1 WO 9915272 A1 WO 9915262 A1 WO 9915257 A1 EP 0951355 A1 EP 0959981 A1 EP 0939669 A1 EP 0946270 A1 NO 992432 A NO 992433 A NO 992434 A NO 992435 A US 6309545 B1 US 6299778 B1 US 6340379 B1 US 6299668 B1 US 2002023874 A1 US 2002023419 A1 WO 9962620 A1 WO 9962624 A1 EP 1017476 A1 EP 1007193 A1 JP 2002516740 T JP 2002516744 T NO 20000437 A		25-03-1999 23-09-1999 23-09-1999 11-11-1999 09-12-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 27-10-1999 01-12-1999 08-09-1999 06-10-1999 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 30-10-2001 09-10-2001 22-01-2002 09-10-2001 28-02-2002 28-02-2002 09-12-1999 09-12-1999 12-07-2000 14-06-2000 11-06-2002 11-06-2002 03-04-2000

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentschutzfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/07158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9915262	A		NO PL PL US US	20000438 A 338474 A1 338562 A1 6383386 B1 6620320 B1	03-04-2000 06-11-2000 06-11-2000 07-05-2002 16-09-2003
US 3379570	A	23-04-1968	FR GB	1583204 A 1169497 A	24-10-1969 05-11-1969
US 3625771	A	07-12-1971	KEINE		
WO 03021697	A	13-03-2003	DE WO	10142622 A1 03021697 A2	20-03-2003 13-03-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**